

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-317933
(P2003-317933A)

(43) 公開日 平成15年11月7日 (2003. 11. 7)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/04
33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04
33/14

データベース*(参考)

3 K 0 0 7

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-119060 (P2002-119060)

(22) 出願日 平成14年4月22日 (2002. 4. 22)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 田柳 順一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

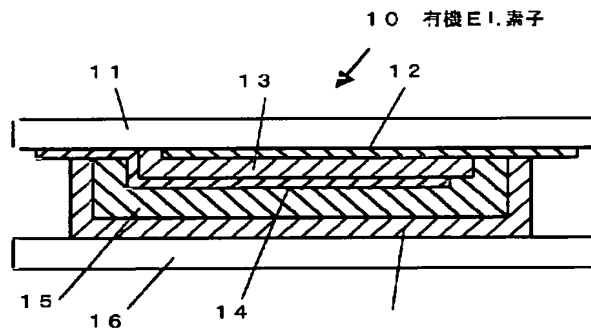
Fターム(参考) 3K007 AB08 AB13 AB18 BB02 DB03
FA02

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】長期にわたって安定して発光し得る有機EL素子を得る。

【解決手段】基体上に形成された有機EL構造体の表面が熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL素子であり、該熱可塑性エラストマー層は該熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより形成された層であることを特徴とする。また、熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより該熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL構造体を形成する、有機EL素子内の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に形成された有機EL構造体の表面が熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL素子であり、該熱可塑性エラストマーの層が該熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより形成された層であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】熱可塑性エラストマーが、炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーである、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】基体上に形成された有機EL構造体の該有機EL構造体表面に、熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を塗布して乾燥し、該有機EL構造体表面に該熱可塑性エラストマーの層を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラットディスプレイや平面光源などに使用される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）に関するものであり、有機EL素子の有機EL構造体表面を炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーで被覆した有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の情報通信分野における急速な技術開発の進展に伴い、CRTに代わるフラットディスプレイに大きな期待が寄せられている。なかでも有機EL素子は、高速応答性、視認性、輝度などの点に優れるため盛んに研究が行われている。

【0003】1987年に米国コダック社のTangらによって発表された有機EL素子は、有機薄膜の2層積層構造を有し、発光層にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下「Alq」と略称する）を使用し、10V以下の低電圧駆動で、1000cd/m²と高輝度が得られた（Appl. Phys. Lett., 51, 913（1987））。

【0004】以降、急速に実用化に向けた研究が進められ、正孔注入電極（陽極）と電子注入電極（陰極）に挟まれた有機層が1層～10層程度の様々な積層構造を有する有機EL素子が開発されてきている。材料に関しても、多岐に渡る低分子化合物を真空蒸着法等により薄膜形成する方法のみならず、高分子系化合物をスピンコート法、インクジェット、ダイコート、フレキソ印刷といった方法で薄膜形成して有機EL素子を作成する方法が提案されている。

【0005】また、CRTに代わる発光表示素子として、RGBの3色の発光単位を1つの基板上に独立に蒸着により形成した有機EL表示素子、白色発光の有機EL素子にカラーフィルタを組み込んだ有機EL表示素子、青色発光や紫外発光の有機EL素子に色交換フィル

タを組み込んだ有機EL表示素子などが提案されている。

【0006】さらに輝度向上のために、これまで一般的とされてきた透明正孔注入電極からの光取り出しの代わりに、電子注入電極側を透明化して光を取り出す方式の有機EL素子や、高精細・消費電力低下を目的として、TFT基板上に有機EL素子を形成した有機EL表示素子なども提案されてきている。

【0007】従来の有機EL素子における電極材料としては、効率よく電子注入を行うためにアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属などの仕事関数の低い金属、それら金属の合金、それら金属の化合物などの材料が通常使用されている。また、電極間には発光層を含め種々の有機化合物を含む層が設けられている。これら電極材料や電極層間に存在する有機化合物は大気中の酸素や水分により変質しやすく、またこれら材料の変質等によって層間剥離が起こりやすくなる。そのため、素子の発光部分にダークスポットと呼ばれる非発光部分が生じやすい。したがって、有機EL素子の安定性と信頼性を向上させるために、大気中の水分から素子を保護し、素子の劣化を防止する手段が重要である。

【0008】従来、有機EL素子内の変質しやすい材料からなる電極層や有機化合物層を保護するために、それらの層を有する構造体を密封して水分等の外部雰囲気から遮断する方策が行われてきた。しかし、外部雰囲気からの水分等の侵入を完全に遮断することは困難であり、ダークスポットの発生などを長期間抑制するものは得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】電極層や有機化合物層を有する構造体（以下、有機EL構造体という）を保護するために、従来、有機EL構造体表面を真空蒸着等により高分子膜 無機質酸化物膜 無機質窒化物膜等よりなる保護膜を設け、その後ガラス 金属 プラスチック等からなる背面材を接着剤等で取り付けて有機EL構造体を封止する方法が知られている（特開平4-267097、特開平5-36475、特開平5-182759）。しかしこの方法は、保護層の応力により有機EL構造体の層間剥離や構造体の破壊が起こるおそれがあることより、保護層の材質や厚さに大きな制約があった。さらに、蒸着などの保護層形成方法は生産性が低く、より簡便な方法による保護層の形成が求められる。

【0010】また、保護層として柔軟な硬化樹脂となる硬化性樹脂を使用する方法も知られている（特開平8-236271、特開平9-274990）が、硬化性樹脂の硬化反応時の副生物が有機EL構造体中の層材料に悪影響を与えるおそれがあるなどの問題により、ダークスポットの発生を充分抑制するには至っていない。

【0011】また、有機EL構造体表面に熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着して有機EL構造体を密封する方法で

は有機EL構造体に熱応力を与えることより、有機EL構造体の層材料に悪影響を与えるおそれがある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、大気中の水分から有機EL構造体を保護し、かつ長期にわたりダークスポットとの欠陥の発生が抑制された有機EL素子を提供することを目的とする。また、真空蒸着などの方法に比較して簡便な方法で保護層を形成する、上記有機EL素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】本発明は上記課題を解決する、以下の発明である。

【0014】基体上に形成された有機EL構造体の表面が熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL素子であり、該熱可塑性エラストマーの層が該熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより形成された層であることを特徴とする有機EL素子。

【0015】基体上に形成された有機EL構造体の該有機EL構造体表面に、熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を塗布して乾燥し、該有機EL構造体表面に該熱可塑性エラストマーの層を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【0016】上記熱可塑性エラストマーとしては、炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーが好ましく、さらにこれら熱可塑性エラストマーとしては、ガラス転移温度が高い炭化水素ブロックとガラス転移温度が低い炭化水素ブロックを含むブロック共重合体からなる炭化水素系熱可塑性エラストマーやそのエラストマーを変性して得られる変性炭化水素系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の特徴の1つは、熱可塑性エラストマーを溶媒に溶解または分散した液を用い、この液を有機EL構造体表面に塗布し乾燥して（乾燥とは塗布膜から溶媒を通常は蒸発により除去することをいう）熱可塑性エラストマーの層を形成する点にある。この方法はいわゆる湿式法であり、真空蒸着法などのいわゆる乾式法に比較して簡便で生産性の高い方法である。湿式法は溶媒による有機EL構造体の材料に悪影響を与えるおそれがある。本発明者は、有機EL構造体の材料に対する影響の少ない溶媒として飽和炭化水素系溶媒が適していることを見出した。

【0018】飽和炭化水素系溶媒は炭素原子と水素原子からなる常温で液状の飽和炭化水素化合物であり、常温で液状のアルカンやシクロアルカンがある。シクロアルカンとしてはアルキル置換シクロアルカンであってもよい。アルカンとしては、炭素数5～12の直鎖状または分岐状のアルカンが好ましく、特に直鎖状アルカンが好ましい。シクロアルカンとしては、環の炭素数が5～8（好ましくは6）のシクロアルカン、および炭素数4以

下のアルキル基の1以上で置換された該シクロアルカンが好ましい。これら炭化水素系溶媒の沸点は25～250℃のものが好ましく、特に35～200℃が好ましい。これより沸点が高い溶媒を使用する場合は、乾燥を減圧下で行うことが好ましい。また、飽和炭化水素系溶媒は2種以上の化合物からなる混合溶媒であってもよく、場合により少量の飽和炭化水素以外の炭化水素を含んでいてもよい。具体的な好ましい飽和炭化水素系溶媒としては、n-ヘキサン、n-オクタン、n-ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサンなどがある。

【0019】熱可塑性エラストマーは、その場（有機EL構造体表面）での化学的架橋反応によることなく、本来ゴム弾性を示すポリマーであり、通常は実質的な架橋を有しない線状のポリマーである。本発明における熱可塑性エラストマーは、飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散しうるものである必要があり、好ましくは飽和炭化水素系溶媒に溶解しうるものである。以下、熱可塑性エラストマーを溶媒に溶解した液を溶液という。本発明では不溶解分を実質的に含まない熱可塑性エラストマーの溶液を用いることが好ましい。

【0020】また、本発明における熱可塑性エラストマーは有機EL素子が通常使用される温度範囲（通常0～70℃）でゴム弾性を示すものをいう。本発明における熱可塑性エラストマーとしては、-20～+90℃の範囲でゴム弾性を有するものが好ましく、-40～+120℃の範囲でゴム弾性を有するものがさらに好ましい。

【0021】本発明における熱可塑性エラストマーとしては、硬質ブロックと軟質ブロックの少なくとも2種のブロックを有するブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーが好ましい。ブロック共重合体における硬質ブロックと軟質ブロックはそれぞれ1分子中に2以上存在していてもよい。硬質ブロックはガラス転移温度が常温以上である分子鎖から構成され、軟質ブロックはガラス転移温度が常温未満である分子鎖から構成される。硬質ブロックのガラス転移温度は70℃以上が好ましく、90℃以上がさらに好ましく、120℃以上が最も好ましい。軟質ブロックのガラス転移温度は0℃以下が好ましく、-20℃以下がさらに好ましく、-40℃以下が最も好ましい。

【0022】上記ブロック共重合体は、硬質ブロック（Aで表す）と軟質ブロック（Bで表す）とがA-B、A-B-A、B-A-B、(-A-B-)_nなどの線状に配列したブロック構造、硬質ブロックの側鎖に複数の軟質ブロックが結合したくし型ブロック構造、軟質ブロックの側鎖に複数の硬質ブロックが結合したくし型ブロック構造などの構造を有する。また、上記ブロック共重合体は、硬質ブロックと軟質ブロック以外の他のポリマー鎖部分を有していてもよい。

【0023】本発明における熱可塑性エラストマーにお

ける硬質ブロックとしては、ポリスチレンブロック、ポリシクロヘキサジエンブロック、水素化ポリシクロヘキサジエンブロック、ポリシクロヘキサエンブロック、ポリノルボルネンブロック、その他アルキル置換ノルボルネンなどの環状オレフィンのポリマーブロックなどの環を有する炭化水素系硬質ブロックなどがある。炭化水素系硬質ブロックとしては、さらにポリプロピレンブロック、ポリエチレンブロックなどの非環状炭化水素系硬質ブロックがある。軟質ブロックとしては、ポリブタジエンブロック、水素化ポリブタジエンブロック、ポリイソプレレンブロック、水素化ポリイソプレレンブロック、ポリ（エチレン・ブチレン）ブロックなどの炭化水素系軟質ブロックがある。

【0024】熱可塑性エラストマーの具体例としては硬質ブロックがポリスチレンブロックであり、軟質ブロックがポリブタジエンブロック、水素化ポリブタジエンブロック、ポリイソプレレンブロック、ポリ（エチレン・ブチレン）ブロックなどであるA-B-A構造のポリスチレン系熱可塑性エラストマーがある。また、オレフィン系熱可塑性エラストマーと呼ばれるポリエチレンブロックやポリプロピレンブロックを硬質ブロックとし、ポリ（エチレン・ブチレン）ブロックを軟質ブロックとする熱可塑性エラストマーがある。その他の炭化水素系熱可塑性エラストマーとしては、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリシクロヘキサジエンブロックとポリブタジエンブロックとを有するポリシクロヘキサジエン系熱可塑性エラストマー、該エラストマーを水素化して得られる水素化ポリシクロヘキサジエン系熱可塑性エラストマー、などがある。

【0025】本発明における熱可塑性エラストマーとしては、上記炭化水素系熱可塑性エラストマー以外にさらにウレタン系熱可塑性エラストマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマーなどのEVA系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどを使用できる。しかし、前記炭化水素系熱可塑性エラストマーは、これら非炭化水素系熱可塑性エラストマーに比較して飽和炭化水素系溶媒に溶解性の高く、耐熱性も高いことより本発明における熱可塑性エラストマーとしてより好ましい。また、未反応原料などの不純物が少なく、有機EL構造体に対して悪影響を与えるおそれが少ない点でも好ましい。

【0026】本発明における熱可塑性エラストマーとしては、さらに変性熱可塑性エラストマーであってもよい。変性熱可塑性エラストマーとしては、有機EL構造体表面に対する密着性を向上させるために前記のような熱可塑性エラストマーに官能基を導入した変性熱可塑性エラストマーが好ましい。この官能基としては、例えば、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、メルカプト基などがある。これら官能基を導入する方法としては、例えば、分子末端に反応性基を

有する熱可塑性エラストマーに官能基を有しかつ分子末端と反応しうる反応性基を有する化合物を反応させる方法、アニオン重合で重合体を製造する際に活性な分子末端に分子末端と反応しうる反応性基を有する化合物を反応させる方法、熱可塑性エラストマーに、過酸化物などのラジカル発生剤および官能基と不飽和基を有する化合物（例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、アリルグリシジルエーテル、ビニルトリメトキシシランなど）を混合して加熱処理してグラフト化する方法、ジエンが重合した単位を含む熱可塑性エラストマーのジエンに由来する不飽和基をエポキシ化する方法などがある。

【0027】変性熱可塑性エラストマーには変性剤として使用された上記のような低分子化合物などの不純物が残存しているおそれがある。このため、変性熱可塑性エラストマーを使用する前に、変性熱可塑性エラストマーを再沈精製法、カラムクロマトグラフィ精製法などの方法で精製して使用することが好ましい。

【0028】熱可塑性エラストマーの飽和炭化水素系溶媒溶液における濃度は、特に限定されるものではなく、熱可塑性エラストマーの溶解度、形成する熱可塑性エラストマー塗膜の厚さ、溶液の粘度などの条件から適宜選択できる。好ましくは、熱可塑性エラストマーの溶解度以下であって、溶液中の熱可塑性エラストマーの濃度が1～50質量%である溶液が好ましい。より好ましい濃度は2～30質量%である。

【0029】熱可塑性エラストマーの溶液には、必要により添加剤を配合できる。添加剤としては、揮発性が少なく、有機EL構造体に対する悪影響のない添加剤が使用できる。具体的には、例えば吸湿剤粉末を使用して有機EL構造体に対する水分の影響を低減することができる。吸湿剤粉末としては、例えば、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、モレキュラーシーブ、酸化バリウム、5酸化2リンなどの粉末がある。吸湿材粉末の平均粒径は、特に限定されないが、20μm以下が好ましく、特に0.1～10μmが好ましい。

【0030】熱可塑性エラストマーの溶液を有機EL構造体の表面に塗布する方法としては、特に限定されないが、スピンコート法、ダイコート法、ブレードコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法、スプレーコート法、カーテンコート法などがある。これら方法で溶液の膜を形成した後、溶媒を蒸発除去して熱可塑性エラストマーの層（以下、保護層ともいう）が形成される。

【0031】また、有機EL構造体の表面を含む特定領域のみに保護層を形成するためには、有機EL構造体の表面を含む領域全面に保護層を形成した後不要領域を除去する方法や特定個所のみに溶液を塗布する方法などを使用できる。例えば、電極配線の取り出しや実装を行うための領域を形成する場合、保護層の表面にさらにプラスチックや無機物の層を形成するとき有機EL構造体表面とこれらの層との間を直接接着させるための領域を形

成する場合、などに熱可塑性エラストマーからなる保護層の存在しない不要領域の形成が必要となる。このような場合、例えば、スピコート法、ダイコート法、ブレードコート法などを用いて有機EL構造体の表面を含む領域全面に保護層を形成した後、特定領域の保護層から機械的除去手段やレーザー等の照射による熱分解法などで不要領域の層を除去する。また、インクジェット法による特定領域を選択的に被覆する方法、特定形状のダイを用いてダイコート法で特定領域を被覆する方法、マスクを用いてスプレーコート法、カーテンコート法などで特定領域を被覆する方法なども使用できる。

【0032】有機EL構造体上の熱可塑性エラストマーからなる保護層の厚さは、特に限定されるものではないが、有機EL構造体の表面保護効果を充分発揮させるために、また、保護層上にさらに他の層が形成される場合は応力緩和効果をさらに発揮させるために、10nm以上が好ましい。また、保護層が厚すぎる場合はその層自身が有機EL構造体の表面に与える応力が大きくなること、また、塗布溶液から溶媒を充分に除去することが困難になること、などから、500 μ m以下が好ましい。より好ましい保護層の厚さは50nm～100 μ mであり、0.1 μ m～10 μ mが最も好ましい。

【0033】基体上に形成された有機EL構造体の表面は通常電極の層となっているが、熱可塑性エラストマーの層を形成する前に、この有機EL構造体の表面に電極等である表面の保護や他の目的で他の層を形成しておいてもよい。この層としては厚さ1 μ m以下の薄層が好ましく、その層の材料としては、例えば、ケイ素やタンなどの金属の酸化物や窒化物、有機ポリマーなどがある。

【0034】有機EL構造体の物理的保護、化学的保護、その他の目的で、本発明における熱可塑性エラストマーの層の上にさらに他の層を形成することができる。この他の層の材料としては、金属、金属酸化物、金属窒化物、ガラス、その他の無機質材料、ポリマーや硬化性樹脂などのプラスチック材料などがある。例えば金属板、金属フィルム、ガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルムなどの高バリア性材や高強度材を接着剤等で熱可塑性エラストマー層に接着することができる。これらの材を用いることにより、外部からの衝撃や水分等の浸入に対し有機EL構造体を有効に保護することができる。また見方を変えれば、これらの材と有機EL構造体の間に熱可塑性エラストマーの層が存在することにより、これらの材と有機EL構造体の間の線膨張率差や応力が緩和され、有機EL構造体の物理的保護がより有効となる。また、高バリア性材などで有機EL構造体を密封する場合は、高バリア性材と熱可塑性エラストマー層との間に前記吸湿性粉末などを配置することもできる。

【0035】高バリア性材や高強度材を接着するための

接着剤としては、接着時にアウトガスの発生が少ない接着剤を用いることが好ましい。このような接着剤としては、例えば、光カチオン硬化系エポキシ樹脂、ホットメルト型接着剤、熱硬化型シリコン樹脂などがある。特に、ガラス板と熱可塑性エラストマー層とを接着するための接着剤としては光カチオン硬化系エポキシ樹脂が好ましい。

【0036】図1に本発明の有機EL素子10の模式的断面図を示す。ガラス、石英または樹脂等を用いた透明な第1の基板11の一方の表面に、ITO等の透明な電極材料による透明な第1の電極12が形成されている。この第1の電極12は、所定の形状や所定ピッチでストライプ状に形成されている。また、従来公知の方法でTFTアレイ等のアクティブ素子が形成された場合、第1の電極12がアクティブ素子の上に形成されてもよい。また、第1の基板11上に発光素子部に合わせてカラーフィルタが配置されていてもよい(図示を省略)。

【0037】第1の電極12の表面には、発光層13が積層されている。発光層13は1層または多層の層からなり、少なくとも1つの層は有機発光材料を含む層となる。発光層13としては、具体的には、例えば、ホール注入材料を含む層、ホール輸送材料を含む層、発光材料をドーピングしたホール輸送材料を含む層、電子輸送材料を含む層、発光材料をドーピングした電子輸送材料を含む層、電子注入材料を含む層、などの1層以上からなる。

【0038】そして発光層13の表面には、Li、Na、Cs、Ca、Mgなどの低仕事関数金属および/またはこれらの酸化物、水酸化物、フッ化物、塩化物等を、Al、Ag等の低抵抗金属と積層または合金化したものを使用した第2の電極(背面電極)14が適宜積層されている。

【0039】この第2の電極14は、第1の電極12と対向して所定の形状や、直交するストライプ状等に形成されている。これら第1の基板11上に積層された第1の電極12から第2の電極14までの積層構造が実質的に発光制御層を形成し、本発明にいう有機EL構造体である。

【0040】ここで発光層13は、母体材料のうちホール輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体(TPD)、ヒドラゾン誘導体、アリールアミン誘導体等がある。また、ポリスチレンスルホン酸をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン誘導体等の高分子系材料も使用できる。

【0041】一方、電子輸送材料としては、アルミキレート錯体(Alq3)、ジスチリルピフェニル誘導体(DPVB)、オキサジアゾール誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体、ベンゾオキサゾールチオフェン誘導体、ペリレン類、チアゾール類等を用いる。さらに適宜の発光材料を混合してもよく、ホール輸送材料と電子輸送材料を混合した発光層を形成してもよい。その場

合、ホール輸送材料と電子輸送材料の比は、10:90～90:10の範囲で調整できる。

【0042】本発明に用いる構成部材、上記の第1の基板11、第1の電極12、発光層13、第2の電極14には上記した例の外、従来公知の材料を用いることができる。たとえば、「有機EL材料とディスプレイ」(シーエムシー社発行)などに記載されている。

【0043】第1の基板11上に積層された第1の電極12から第2の電極14までの有機EL構造体の表面は熱可塑性エラストマーからなる保護層15で被覆されている。保護層15で被覆された有機EL構造体は、対向基板16により、接着層17を用いて封止されている。対向基板16はガラス、金属、樹脂などの材料からなり、接着層17は前記のようなエポキシ樹脂などの接着剤の硬化物からなる。対向基板16は図のような平板状の対向基板に限られず、有機EL構造体を収納する箱形の金属や凹部を形成したガラス板などからなっている。よい。

【0044】また、第1の基板11上に、保護層15を有する有機EL構造体の周囲を囲む枠状のスペーサ部材を形成し、この枠状スペーサ部材の先端面を対向基板16と接着剤等で接着して第1の基板11と対向基板16との間に保護層15を有する有機EL構造体を封入することもできる。枠状スペーサ部材を予め対向基板16の表面に形成し、この枠状スペーサ部材の先端面を第1の基板11の表面に接着剤等で接着して同様に第1の基板11と対向基板16との間に保護層15を有する有機EL構造体を封入することもできる。第1の基板11と対向基板16との間の距離に応じて所定の高さのスペーサ部材を用いることにより、両基板間の距離を調整できる。第1の電極12から保護層15までの厚さは実際にはごく薄いものであるから、所定の粒径の球状シリカなどの充填材をスペーサ材に配合することにより、スペーサ材の高さを調整できる。また、このような充填材を配合した接着剤を用いて第1の基板11と対向基板16との間を封止することにより、スペーサ材の形成と基板間の接着を同時に行うこともできる。

【0045】以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。

【0046】(例1:有機EL構造体の作成例)第1の基板であるガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着し、パターニングして陽極を形成した。シート抵抗は $7\Omega/\square$ であった。その後、この陽極上にメタルマスクを介して、真空蒸着法により正孔注入層として銅フタロシアニン(すなわち、N,N'-ビス(α -ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル)を膜厚40nmに蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに、Alq3[すなわち、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム]を膜厚60nmに蒸着して発光層を形成した。最

後に、MgとAlを共蒸着して200nmの厚さのMgAl(10:1)陰極合金層を形成して、基板上に有機EL構造体(発光面積 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$)を形成した。

【0047】(例2:有機EL構造体の作成例)第1の基板であるガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着し、パターニングして陽極を形成した。シート抵抗は $7\Omega/\square$ であった。その後、この陽極上にメタルマスクを介して、真空蒸着法により正孔注入層として銅フタロシアニン(すなわち、N,N'-ビス(α -ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル)を膜厚40nmに蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに、Alq3とルブレンを異なるポートを用いて膜厚60nmに共蒸着して発光層を形成した。最後に、LiFを0.5nmの厚さに蒸着し、ついでAlを100nmの厚さに蒸着して陰極層を形成して、基板上に有機EL構造体(発光面積 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$)を形成した。

【0048】(例3:実施例)硬質ブロックがポリスチレンブロックであり、軟質ブロックが水素化ポリブタジエンブロックであるA-B-A構造のポリスチレン系熱可塑性エラストマー(商品名「DYNARON 1321P」、JSR社製)のシクロヘキサン溶液(濃度10質量%)を例1で製造した有機EL構造体の陰極表面にスピンコート法で塗布し、80℃で1時間減圧乾燥して、陰極表面に厚さ5 μm の熱可塑性エラストマー層を形成した。

【0049】次いで、ガラス基板の片面に光カチオン硬化性エポキシ樹脂(商品名「30Y-296G」、スリーボンド社製)を40 μm の厚さに塗布し、このガラス基板をエポキシ樹脂塗布面を積層面として上記有機EL構造体の熱可塑性エラストマー層表面に積層した。紫外線を照射して上記エポキシ樹脂を硬化させ、その後80℃で1時間加熱し硬化を完了させて、有機EL素子を得た。

【0050】得られた素子に、20Vで1ミリ秒印加、0V(非印加)で9ミリ秒保持する正弦波を連続印加しする発光テストを室温で行った。その結果、1000時間後も発光が安定しており、初期に比較して非発光部分となった面積は5%程度であった。

【0051】(例4:比較例)熱可塑性エラストマーの層を形成しない点を除いて例3と同じ方法で熱可塑性エラストマーの層を有しない有機EL素子を製造した。また、熱可塑性エラストマーの層の代りにCVD法でシリカの薄膜を陰極表面に形成し(シリカの膜厚10nm、50nm、100nm、500nmの4種類を製造)、それ以外は例3と同じ方法で熱可塑性エラストマーの層の代りにシリカの薄膜を有する有機EL素子を製造した。

【0052】得られた各素子を例3と同じ正弦波を連続

印加しする発光テストを室温で行った。その結果、1000時間未満で全ての素子が短絡または陰極剥離と推定される原因で非発光となった。

【0053】(例5:実施例)両末端に水酸基を有する水素化ポリブタジエン(分子量1000)と4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートをNCOインデックスが105となる割合で混合して熱可塑性ポリウレタンエラストマーを製造し、これをシクロヘキサンに溶解して濃度10質量%の溶液を製造した。この溶液を用いて例3と同様に陰極表面に厚さ5 μ mの熱可塑性ポリウレタンエラストマー層を形成し、その後例3と同様に有機EL素子を製造した。

【0054】得られた素子を例3と同じ正弦波を連続印加しする発光テストを室温で行った。その結果、1000時間後も発光が安定しており、初期に比較して非発光部分となった面積は20%程度であった。

【0055】(例6:実施例)硬質ブロックが水素化ポリシクロヘキサジエンブロックであり、軟質ブロックが水素化ポリブタジエンブロックであるA-B-A構造の水素化ポリシクロヘキサジエン系熱可塑性エラストマーのブチルシクロヘキサン溶液(濃度10質量%)を例2で製造した有機EL構造体の陰極表面にスピコート法で塗布し、100℃で1時間減圧乾燥して、陰極表面に厚さ5 μ mの熱可塑性エラストマー層を形成した。

【0056】次いで、ガラス基板の片面に光カチオン硬化性エポキシ樹脂(商品名「XNR5516」、ナガセスペシャリティーケミカル社製)を50 μ mの厚さに塗布し、このガラス基板をエポキシ樹脂塗布面を用いて例

3と同様に有機EL素子を製造した。

【0057】得られた素子を例3と同じ正弦波を連続印加しする発光テストを室温で行った。その結果、1000時間後も発光が安定しており、初期に比較して非発光部分となった面積は5%程度であった。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、有機EL素子の発光安定性を保持できる保護層を有機EL構造体表面に配置することにより安定した発光を長期にわたり持続することができるようになる。保護層は熱可塑性エラストマーからなり、特に炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーが保護効果が高い。飽和炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性エラストマーの溶液を用い、有機EL構造体表面にこの溶液を塗布乾燥することにより保護層が形成され、これにより上記特性を有する保護層が容易に形成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の模式的断面図。

【符号の説明】

- 10: 有機EL素子
- 11: 第1の透明基板
- 12: 第1の電極
- 13: 発光層
- 14: 第2の電極(背面電極)
- 15: 熱可塑性エラストマー層
- 16: 対向基板
- 17: 接着層

【図1】

